# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050573

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR

Number: 04 01395

Filing date: 12 February 2004 (12.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 March 2005 (16.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le <u>1 4 FEV. 2005</u>

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT NATIONAL DE La propriete Industrielle SIEGE 26 bls, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.lnpl.fr i.



#### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

*cerfa* N° 11354\*03

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## Pour vous informer : INPI DIRECT NUMBER 0 825 83 85 87 0.15 € TIC/mn

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

	_		,	45.5	7.
要	-	-		100	ř.
18	-2	屦			ı
12			æ		L
1.	_	-	-		
1		•	4	4: 1	0 C

Félécopie : 33 (0)1 53 04 52 65         REMISE DES PIÈCES         DATE       12 FEV 2004         LIEU       75 INPI PARIS F			Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire  DB 540 @ W / 03010  NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE		
N° D'ENREGISTREMENT 0401395 NATIONAL ATTRIBUÉE \$\frac{2}{2}\text{FEV}, \frac{2004}{2004}  PAR L'INPI			Madame Sophie ESSELIN  THALES Intellectual Property 31-33, avenue Aristide Briand 94117 ARCUEIL Cedex		
Vos références po (facultatif)	our ce dossier 63 320		rs gg		
Confirmation d'u	ın dépôt par télécopie		r l'INPI à la télécopie		
MATURE DE	LA DEMANDE	Cochez l'une des	4 cases suivantes		
Demande de b	prevet	K	and the state of t		
Demande de c	certificat d'utilité				
Demande divis	sionnaire				
	Demande de brevet initiale	N°	Date L		
ou doma	ande de certificat d'utilité initiale	N°	Date Lili		
	n d'une demande de				
	en Demande de brevet initiale	No .	Date [ ] [ ] [ ]		
DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE		Pays ou organisatio	N° .		
	DÉPÔT D'UNE NTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisatio			
		Date	N°		
STEELINGS	R (Cochez l'une des 2 cases)	assign the second second	utres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» morale Personne physique		
THE SERVICE STATES	(Cochez l'une des Z cases)	K   Personne n	norale Personne physique		
Nom ou dénominati	ion sociale	THALES			
Prénoms		= 3242 A = 324			
Forme juridiqu N° SIREN	ie	Société Anonym			
N° SIREN Code APE-NAF		[5 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 0 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 9 <sub>1</sub> 0 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 4]			
GOGE AFE-NAF		45, rue de Villier			
Domicile	Rue	40, fue de vinion	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
ou siège	Code postal et ville		EUILLY-SUR-SEINE		
	Pays	FRANCE			
Nationalité		Française			
N° de téléphor			N° de télécopie (facultatif)		
Adresse electri	ronique (facultatif)	S'il vaplus d'	'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
1	,	DENIND A II C [4]	un demanucur, counce la case et uansee i impinite "suite"		



Réservé à l'INPI

### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



REMISE DATE	DES PIÈCES	12 FEV 2004			
LIEU	TE TRIDE DADIC D				
LILO					
	NREGISTREMENT IAL ATTRIBUÉ PAR L	0401395 INPI	DB 540 W / 210502		
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		(s'il) a lieu)	pper part of the second of the		
١	Nom	desira di la constitución de la	ESSELIN		
F	Prénom		Sophie		
Cabinet ou Société		siété	THALES		
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			8325		
		Rue	31-33, avenue Aristide Briand		
/	Adresse	Code postal et ville	9  4  1  1  7   ARCUEIL Cedex		
		Pays	FRANCE		
	N° de téléphor	ne <i>(facultatif)</i>	01.41.48.45.24		
4	N° de télécopi		01.41.48.45.01		
	Adresse électr	onique (facultatif)			
7 MVENTEUR (S)		(S)	Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes			Oui  Non: Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
<b>13</b>	RAPPORT DE	RECHERCHE	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		Établissement immédiat ou établissement différé	X X		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)			Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt  Oui  Non		
RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques  Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		
SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS			Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
	Le support électronique de données est joint				
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		ir support papier avec le			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
	OU DU MAN (Nom et qua	DU DEMANDEUR DATAIRE alité du signataire) ESSELIN	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		
1	Soprile	ESSELIN			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



## BREVET D'INVENTION

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1... Réservé à l'INPI REMISE DES PIÈCES 12 FEV 2004 DATE 75 INPI PARIS F LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0401395 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 829 @ W /210103 Vos références pour ce dossier (facultatif) 63 32°0 Pays ou organisation DÉCLARATION DE PRIORITÉ Date LIII No OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE Pays ou organisation LA DATE DE DÉPÔT D'UNE Date | | | | No **DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE** Pays ou organisation Date 1 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) X Personne morale Personne physique Nom COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique Etablissement Public N° SIREN 1717151618151011191 Code APE-NAF 31-33, rue de la Fédération Rue Domicile ou Code postal et ville [7:5:0:1:5] PARIS siège Pays FRANCE Nationalité Française N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif) DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) Personne morale Personne physique Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou Code postal et ville 1 1 1 1 siège Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif) VISA DE LA PRÉFECTURE **III** SIGNATURE DU DEMANDEUR OU/DE L'INPI **OU DU MANDATAIRE** (Nom et qualité du signataire) Sophie ESSELIN

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

#### CAPTEUR CHIMIQUE TANDEM HAUTEMENT SELECTIF ET PROCEDE DE DETECTION UTILISANT CE CAPTEUR

Le domaine de l'invention est celui des capteurs chimiques et notamment des capteurs capables de détecter des molécules particulièrement dangereuses telles que explosifs, drogues ...

De manière générale un capteur chimique comprend une couche sensible mise en contact avec un transducteur qui traduit le signal chimique généré suite aux interactions entre la couche sensible et le composé à détecter en un signal facilement quantifiable. Un capteur chimique efficace doit donc remplir les deux conditions suivantes : être capable de créer facilement des interactions avec la molécule à détecter et générer un signal aisément observable.

Un très grand nombre de solutions technologiques dans le domaine de la détection de gaz sont aujourd'hui disponibles. Cependant, il n'y a pas encore de système qui allie grande sélectivité, très grande sensibilité et temps de réponse très court pour la détection des gaz dangereux.

Pour ce qui concerne la détection d'explosifs (dérivés nitro aromatiques), il y a principalement quatre types de capteurs qui sont aujourd'hui en cours de mise au point :

20

10

15

\* Un capteur basé sur des mesures de mobilité d'ions (IMS) qui permet d'identifier les molécules après que celles-ci aient été ionisées et défléchies sous un champ électrique (Ion track's ITEMISER, GE-Interlogix). Les tests montrent que ce capteur est efficace pour des détections de composés ayant une pression de vapeur élevée, mais est inefficace pour détecter le TNT ou le DNT (Singh, S.Singh M., Signal processing, 2003,83,31-55)

25

\* Un capteur à onde acoustique de surface (Naval research Laboratory, Geo-Centers, Inc. NovaResearch Inc.)

30

\* Une détection à distance de modification de fluorescence de particules qui préconcentrent les dérivés aromatiques. (Sandia National Laboratories) Un capteur optique basé sur l'extinction (quenching) de la fluorescence d'un polymère II conjugué et dédié à la détection de mines antipersonnelles (Nomadics Inc. et MIT) (Brevets Swager T.M. EP 1281744, WO 0216463, EP 1263887). Les auteurs revendiquent la détection de traces de TNT à des concentrations aussi faibles que quelques ppt (parties par trillion). L'efficacité de la couche sensible résulte de l'effet d'amplification chimique causée par la présence de macromolécules II conjuguées.

Bien que ce type de capteur développé par Nomadics Inc. semble très performant, il apparaît que la sélectivité n'est que partielle puisque a priori de nombreuses molécules de type électron déficient peuvent éteindre (quencher) la fluorescence du polymère et donc conduire à de fausses alarmes.

10

15

20

25

30

Dans le cas de molécules d'explosifs, les interférents potentiels peuvent être des parfums, dont certains sont représentés ci-dessous.

Le nitrobenzène, sous produit du tabac, peut aussi fausser les détections.

C'est pourquoi la présente invention propose un capteur chimique hautement sélectif combinant la détection d'entités moléculaires par une variation de fluorescence et la sélection préalable desdites entités par un filtre chimique à base de matériau à empreintes moléculaires.

Ainsi afin de pallier le manque de sélectivité des capteurs de l'état de l'art, et éviter tout problème de « fausse alarme », l'invention propose un nouveau concept de capteur dans lequel on associe un matériau qui va trier les molécules (filtre) avec un matériau fluorescent qui jouera le rôle de couche sensible.

Il est à noter également que de cette façon, on limite aussi les risques de saturation du polymère sensible suite à l'adsorption de molécules interférentes Plus précisément l'invention a pour objet un capteur chimique destiné à la détection d'un type de molécule comprenant un matériau fluorescent capable de former un complexe avec le type de molécule à détecter et des moyens de mesure de la variation de fluorescence dudit matériau, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un filtre comportant un matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires dont la configuration géométrique et chimique est définie de façon à fixer uniquement le type de molécule à détecter.

Avantageusement le matériau fluorescent peut-être un polymère ou un ensemble de petites molécules. Le polymère fluorescent peut-être un polymère à chaîne pi-conjuguée, par exemple de type

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

Site d'extinction (quenching)

15

10

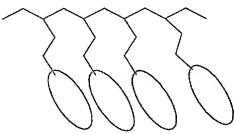
Il peut aussi s'agir d'un polymère à chaînes latérales de type : Formule générale :



Groupe fluorescent



Site d'extinction



## Exemples:

Chaîne latérale fluorescente

Site d'extinction ( quenching)

5

Avec x fraction molaire. On choisira de préférence x< 0,05

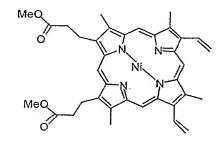
Avantageusement le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires peut-être obtenu à partir de monomères fonctionnels capables de complexer la molécule à détecter, les interactions pouvant être du type liaison hydrogène,

10

ou de type  $\pi$ - $\pi$  interactions

15

ou complexes métal-ligand



Dans le capteur selon l'invention le matériau fluorescent peut-être déposé en couche mince à la surface d'au moins un premier substrat.

5

10

15

20

25

Le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires peut être réalisé à la surface d'une membrane où à la surface de microbilles de manière à réaliser une surface d'échange maximale avec l'extérieur et de façon à permettre également un temps de réponse (temps d'adsorption des molécules à détecter) le plus court possible. Plus précisément il peut être formé à la surface d'une membrane ou à la surface de microbilles maintenues dans un support poreux, positionné perpendiculaire au flux chargé ou positionné parallèlement au flux gazeux et arrangé dans une colonne de type colonne chromatographique.

Avantageusement le capteur peut comprendre une pompe pour aspirer un milieu extérieur chargé du type de molécule à détecter.

Il peut également comprendre une source de gaz inerte pouvant être de l'azote, positionné en aval de la pompe pour transporter les molécules à détecter vers le matériau polymère à cavités.

Selon l'invention, le capteur peut aussi comprendre un obturateur amovible permettant de séparer le matériau polymère à cavités du matériau fluorescent.

Les moyens de détection de variation de fluorescence peuvent avantageusement comprendre une source de lumière pour illuminer le matériau fluorescent et des moyens de photodétection pour collecter au moins une partie de la lumière émise par le complexe formé entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter, ou pour mesurer la diminution de la lumière émise par le matériau « brut » suite à l'adsorption de la molécule à détecter c'est à dire suite à la formation du complexe.

L'invention a aussi pour objet un procédé de détection chimique d'un type de molécule par un capteur selon l'invention, caractérisé en ce qu' 'il comprend les étapes suivantes :

5

10

15

20

25

30

- la capture par adsorption selective du type de molécules à détecter par le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires.
- la désorption desdites molécules par un flux gazeux secondaire après capture par le matériau polymère.
- la formation d'un complexe entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter par circulation du flux gazeux chargé en molécules à détecter au niveau du matériau fluorescent.
- la mesure de variation de fluorescence entre le matériau fluorescent et le complexe formé.

Avantageusement la capture du type de molécules à détecter peut être effectuée avec une pompe de manière à collecter un flux extérieur au capteur chargé en molécules à détecter.

Selon l'invention, le procédé peut comprendre la fermeture d'un obturateur permettant d'isoler le matériau polymère comprenant des cavités, du matériau fluorescent, lors de l'opération de capture. Il peut alors également comprendre l'ouverture de l'obturateur lors de l'opération de désorption de manière à envoyer le flux secondaire chargé en molécules à détecter en direction du matériau fluorescent.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- La figure 1 schématise le processus d'élaboration de matériau à empreintes moléculaires.
- La figure 2 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention.

De manière générale le capteur selon l'invention comprend un filtre comprenant un polymère à empreinte moléculaire préparé à partir de la molécule à détecter porté par un support. Le support pourra être constitué soit par une membrane fonctionnalisée soit par un ensemble de microbilles fonctionnalisées.

De manière générale, les polymères dits « à empreintes moléculaires » (Molecularly Imprinted Polymers – MIPs) sont des systèmes biomimétiques robustes permettant de capter sélectivement un type de molécule donnée.

Tout comme les récepteurs biologiques, les MIPs bénéficient d'une grande affinité et d'une bonne sélectivité pour des molécules données. A priori, on peut concevoir des MIPs à l'image de toute molécule ou famillé de molécules fonctionnelles (« méccano moléculaire ») : ainsi, on peut envisager la synthèse de MIPs « à façon » et plus particulièrement pour des molécules cibles pour lesquelles il n'existe pas d'équivalent biologique.

5

20

35

En raison de leur structure chimique hautement réticulée, les MIPs présentent une très bonne stabilité thermique et chimique. Ils ont d'autre part l'avantage d'être synthétisés à partir de réactifs bas coût. Les MIPs peuvent être de différentes nature: organique, hybride organique-inorganique ou inorganique. Comme résumé sur le schéma illustré en figure 1 et décrit de façon plus détaillée ci-après, le polymère à empreinte moléculaire (MIP) est obtenu par polymérisation, à l'aide d'un amorceur, et en présence d'un agent réticulant d'un ou plusieurs types de monomères polyfonctionnels (mf) en présence d'une molécule dite gabarit (mg) qui peut être soit directement la molécule à détecter, soit un analogue stérique et chimique. Lors d'une première étape dite de « préarrangement », la molécule gabarit développe des interactions avec un ou plusieurs monomères fonctionnels dans un solvant porogène. Lors d'une 2ième étape dite de « polymérisation », l'ajout d'un agent réticulant et d'un amorceur de polymérisation conduit à la formation d'une matrice synthétique renfermant les sites de reconnaissance spécifiquement construits autour de la molécule gabarit. Lors de la 3<sup>ième</sup> étape dite « d'extraction », la molécule gabarit est éliminée à l'aide d'un solvant adéquat : on obtient finalement une matrice polymère présentant des cavités dites empreintes dont la configuration géométrique et chimique est parfaitement adaptée à la fixation des molécules d'intérêt.

A titre d'exemple, et dans le cas de détection d'explosifs, le MIP pourra être un gel hybride obtenu à partir d'un mélange d'alkoxydes de silicium tels que le tetramethoxysilane et le methyltriméthoxysilane, dont certains pourront être fonctionnalisés par des groupements organiques, par exemple l'alkoxyde suivant :

$$F_3C$$

$$H$$

$$N$$

$$N$$

$$Si(OEt)_3$$

Le gel hybride MIP pourra ensuite être obtenu par réaction de ces monomères par hydrolyse et polycondensation en présence d'eau et d'éthanol (un catalyseur acide ou basique pouvant par ailleurs être ajouté) et en présence de la molécule dite à imprimer (notamment, le 2,4 DNT, sous produit de la fabrication du TNT possédant une tension de vapeur plus élevée que le TNT).

Le capteur chimique selon l'invention présente ainsi une partie amont capable de filtrer sélectivement un type de molécules et une partie avale comportant le matériau fluorescent et par la-même des sites de formation de complexes capables de créer des variations de fluorescence représentatives de la présence voire de la concentration desdites molécules dans l'environnement dans lequel aura été placé le capteur.

10

25

Nous allons décrire plus en détails les processus de fluorescence et illustrer les variations de fluorescence dues à la présence de complexe, phénomène physique utilisé dans la présente invention.

De manière générale le transfert d'énergie entre le matériau hôte 20 et la molécule à détecter peut être décrit par le mécanisme suivant :

Le procédé de transfert se fait en quatre étapes :

- 1) Absorption d'un photon d'énergie E<sub>0</sub> par l'hôte
- 2) Relaxation de l'environnement d'une grandeur telle que l'énergie disponible pour une transition radiative de l'hôte est  $E_1 < E_0$
- 3) Transfert de l'énergie E<sub>1</sub> au complexe dopant/site d'extinction
- 4) Retour à l'état fondamental par un processus non radiatif, ce qui explique la diminution de l'intensité de fluorescence.

Ainsi lorsqu'un faisceau lumineux illumine le matériau fluorescent à la fréquence  $\nu$ 0 (énergie E0), la radiation d'énergie E1 se produit à la fréquence  $\nu$ 1.

En présence du complexe matériau fluorescent / molécule à détecter, une partie de l'énergie E1 est convertie en chaleur, ce qui entraîne une diminution de l'intensité diffusée par le matériau.

Cette variation de quantité d'énergie à détecter par les moyens de photodétection est ainsi représentative de la présence de molécules à capter.

Une autre voie de réduction de la fluorescence est d'autre part le transfert d'électron photoinduit qui procède par des phénomènes d'oxydation ou de réduction après excitation de molécules dites Donneur ou Accepteur.

## Exemple de capteur et de procédé de détection selon l'invention :

15

5

10

20

25

30

35

La figure 2 illustre cet exemple :

A l'entrée du capteur une pompe P1 alimente le capteur par un flux extérieur F1 d'air ambiant contenant des molécules à détecter. Typiquement dans le cas de suspicion d'explosif on cherchera à détecter des traces de 2,4 DNT inhérentes à la présence de TNT.

Une chambre amont est ainsi constituée en fermant l'obturateur Op, de manière à isoler le filtre de la partie avale de détection du capteur, constituée au niveau du matériau fluorescent.

Après un temps de pompage donné (le plus court possible : de toute façon inférieur à qq minutes), la membrane (MIP) a emmagasiné suffisamment de molécules au sein de ses pores pour enclencher l'opération de désorption.

En sortie de la pompe P1 on positionne avantageusement mais non nécessairement une source de gaz inerte typiquement de l'azote, assorti ou non de moyens de chauffage pour générer un flux F2 qui désorbe le matériau à empreintes moléculaires et permet de générer un flux inerte chargé des molécules à détecter que l'on envoie vers la partie avale du capteur en ouvrant l'obturateur Op. Avantageusement, l'utilisation d'un gaz inerte permet de limiter la dégradation photochimique du polymère fluorescent.

Une ouverture O1 est prévue pour relarguer à l'extérieur du capteur le gaz inerte chargé d'autres impuretés que les molécules que l'on cherche spécifiquement à détecter.

Le flux F2 chargé en molécules à détecter est transporté au niveau des substrats recouverts de matériau fluorescent. Ce dernier peut typiquement être déposé à la surface de deux substrats (S1, S2) orientés parallèlement à la direction du flux F2, de manière à optimiser la surface d'échange entre ledit flux et les sites capables de générer des complexes à transfert de charges au sein du polymère fluorescent.

Une seconde ouverture O2 est également prévue en partie avale du capteur pour permettre l'évacuation du flux F2.

10

15

20

Les moyens de mesure comprennent une source de lumière SL de type laser ou diode laser pouvant émettre typiquement autour de 450 nm pour de la détection de molécules de DNT avec les polymères fluorescents précédemment décrits, qui vient irradier l'ensemble des substrats porteur de polymère fluorescent. Un photodétecteur (PM) de type PhotoMultiplicateur ou caméra CCD est placé perpendiculairement à la source de lumière de manière à recueillir une partie du rayonnement diffusé par le polymère chargé de molécules à détecter sans recueillir de lumière incidente directement émise par la source. Typiquement dans le cas de détection de DNT avec les polymères fluorescents précédemment décrits, le photodétecteur peut détecter des longueurs d'ondes centrées sur 530 nm (représentatives des radiations d'énergie E1 explicitées précédemment)

#### REVENDICATIONS

- 1. Capteur chimique destiné à la détection d'un type de molécule comprenant un matériau fluorescent capable de former un complexe à transfert de charge avec le type de molécule à détecter et des moyens de mesure de la variation de fluorescence dudit matériau, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un filtre comportant un matériau polymère comprenant des cavités dites empreintes moléculaires dont la configuration géométrique et chimique est définie de façon à fixer le type de molécule à détecter.
- 2. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est un polymère à chaîne pi-conjuguée de type

$$\operatorname{OC}_nH_{2n+1}$$

$$H_{2n+1}C_nO$$

3. Capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est un polymère à chaînes latérales de type :

Chaîne latérale fluorescente

4. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires est synthétisé à partir de monomères fonctionnels permettant de générer des interactions de type liaison hydrogène

Monovalent

CF3

COOH

NH2

Bivalent

R

H-N

C=0

H-N

10

ou de type  $\pi$ - $\pi$  interactions

#### ou complexes métal-ligand

15

- 5 5. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau fluorescent est déposé en couche mince à la surface d'au moins un premier substrat.
- 6. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires est formé à la surface d'une membrane ou à la surface de microbilles maintenues dans un support poreux, positionné perpendiculaire au flux chargé, ou positionné parallèlement au flux gazeux et arrangé dans une colonne de type colonne chromatographique.
  - 7. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une pompe pour aspirer un milieu extérieur chargé du type de molécule à détecter.
- 8. Capteur selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une source de gaz inerte pouvant être de l'azote, positionné en aval de la pompe pour transporter les molécules à détecter vers le matériau polymère à cavités.
- 9. Capteur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un obturateur amovible permettant de séparer le matériau polymère à cavités du matériau fluorescent.
- 10. Capteur selon l'une des revendications précédentes, 30 caractérisé en ce que les moyens de détection de variation de fluorescence

comprennent une source de lumière pour illuminer le matériau fluorescent et des moyens de photodétection pour collecter au moins une partie de la lumière émise par le complexe formé entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter ou en détecter sa diminution suite à la formation du complexe.

- 11. Procédé de détection chimique d'un type de molécule chimique par un capteur selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu' il comprend les étapes suivantes :
  - la capture du type de molécules à détecter par le matériau polymère comprenant des cavités dites à empreintes moléculaires.
  - la désorption desdites molécules par un flux gazeux secondaire après capture par le matériau polymère
  - la formation d'un complexe entre le matériau fluorescent et les molécules à détecter par circulation du flux gazeux chargé en molécules à détecter au niveau du matériau fluorescent
  - la mesure de variation de fluorescence entre le matériau fluorescent et le complexe formé.

20

5

10

15

12. Procédé de détection chimique selon la revendication 11, caractérisé en ce que la capture du type de molécules à détecter est effectuée avec une pompe de manière à collecter un flux primaire extérieur au capteur chargé en molécules à détecter.

25

13. Procédé de détection chimique selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la fermeture d'un obturateur permettant d'isoler le matériau polymère comprenant des cavités, du matériau fluorescent, lors de l'opération de capture.

30

14. Procédé de détection chimique selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend l'ouverture de l'obturateur lors de l'opération de désorption de manière à envoyer le flux secondaire chargé en molécules à détecter en direction du matériau fluorescent.

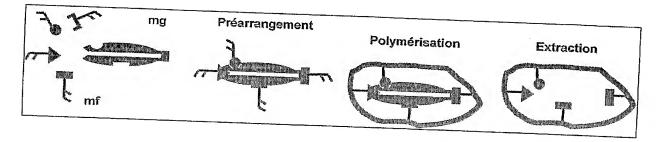


FIGURE 1

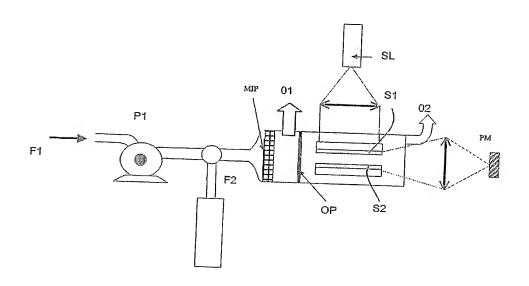


FIGURE 2

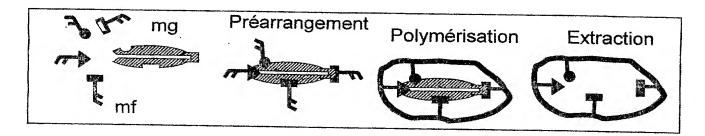


FIG.1

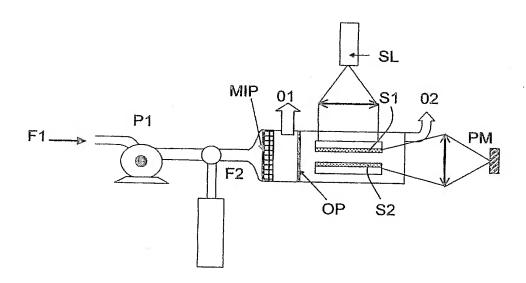


FIG.2



### **BREVET D'INVENTION**

#### **CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DB 113 @ W / 210103

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

NP Indigo 0 825 83 85 87

0.15 € TTC/mn

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

INV

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Vos références pour ce dossier (facultatif)

63 320

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 0401395

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

CAPTEUR CHIMIQUE TANDEM HAUTEMENT SELECTIF ET PROCEDE DE DETECTION UTILISANT CE CAPTEUR

LE(S) DEMANDEUR(S):

THALES et COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

#### DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

Nom Prénoms		FIORINI-DEBUISSCHERT			
		Céline			
Adresse	Rue	THALES Intellectual Property 31-33, avenue Aristide Briand			
	Code postal et ville	19 1 4 1 1 1 7 ARCUEIL Cedex			
Société d'appartenance (facultatif)		CEA Saclay			
Nom Prénoms		SIMIC			
		Vesna			
Adresse	Rue	THALES Intellectual Property 31-33, avenue Aristide Briand			
	Code postal et ville	9 1411117 ARCUEIL Cedex			
Société d'appartenance (facultatif)		CEA Saclay			
Nom		VIGNEAU			
Prénoms		Olivier		<del></del>	
Adresse	Rue	THALES Intellectual Property 31-33, avenue Aristide Briand			
	Code postal et ville	19 14 11 11 17   ARCUEIL Cedex			
Société d'appartenance (facultatif)		CEA Saclay			

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)

Sophie ESSELIN

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



## **BREVET D'INVENTION**

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ





Pour vous informer: INPI DIRECT Nº Indigo 0 825 83 85 87

Télécopie: 33 (0)1 53 04 52 65

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre poire

		oct imprime est a tempiii iisibiciitette a tempie trone		
Vos références pour ce dossier (facultatif)		63320		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0401395		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)				
CAPTEUR CHIMIQUE TANDEM HAUTEMENT SELECTIF ET PROCEDE DE DETECTION UTILISANT CE CAPTEUR				
LE(C) DEMANDE	HD(c).			
THALES et COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE				
DESIGNE(NT) E	N TANT QU'INVENTEUR(	S):		
1 Nom		LE BARNY		
Prénoms		Pierre		
Adresse	Rue	THALES Intellectual Property 31-33, avenue Aristide Briand		
	Code postal et ville	9   4   1   1   7   ARCUEIL Cedex		
	artenance (facultatif)			
2 Nom				
Prénoms				
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
	artenance (facultatif)			
Nom				
Prénoms				
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
Société d'appartenance (facultatif)				
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.				
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)				
Sophie ESSELIN				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

 $\vartheta$